

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-206305

(43)Date of publication of application : 22.07.2003

(51)Int.Cl.

C08F 2/44
A61F 13/15
A61F 13/49
A61F 13/53
C08F 20/04
C08K 3/18
C08K 3/30
C08K 3/32
C08K 5/17
C08L 33/02
// A61F 5/44

(21)Application number : 2002-007813

(71)Applicant : SUMITOMO SEIKA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 16.01.2002

(72)Inventor : HANDA MASAYOSHI
TANIGUCHI TAKAYASU
NAWATA YASUHIRO
FUJIKAKE MASATO

(54) MANUFACTURING METHOD OF WATER-ABSORBABLE RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of a water-absorbable resin wherein there is no discoloration even immediately after the manufacture, and the discoloration is controlled even when stored at a room temperature and further under a high temperature and high humidity for a long term.

SOLUTION: In any manufacturing step in a manufacturing method of a water-absorbable resin using an α,β -unsaturated carboxylic acid as an essential monomer, the manufacturing method of a water-absorbable resin comprises: existence of 0.001-6 pts.wt. of a metallic chelating agent to 100 pts.wt. of the α,β -unsaturated carboxylic acid; and addition of 0.001-6 pts.wt. of a reducing agent or an oxidizing agent to 100 pts.wt. of the α,β -unsaturated carboxylic acid before and/or during drying of a gelatinous substance containing the water-absorbable resin obtained from polymerization.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-206305

(P2003-206305A)

(43) 公開日 平成15年7月22日 (2003.7.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	B 3 B 0 2 9
A 6 1 F 13/15		20/04	4 C 0 0 3
13/49		C 0 8 K 3/18	4 C 0 9 8
13/53		3/30	4 J 0 0 2
C 0 8 F 20/04		3/32	4 J 0 1 1

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-7813 (P2002-7813)

(22) 出願日 平成14年1月16日 (2002.1.16)

(71) 出願人 000195661

住友精化株式会社

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1

(72) 発明者 半田 昌良

兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精
化株式会社機能樹脂研究所内

(72) 発明者 谷口 貴保

兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精
化株式会社機能樹脂研究所内

(74) 代理人 100095832

弁理士 細田 芳徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸水性樹脂の製造方法

(57) 【要約】

【課題】製造直後においても着色がなく、かつ、室温さらには高温高湿下で長期間保存した場合でも、着色が抑制された吸水性樹脂の製造方法を提供すること。

【解決手段】 α 、 β -不飽和カルボン酸を必須単量体とする吸水性樹脂の製造方法において、任意の製造工程において、該 α 、 β -不飽和カルボン酸100重量部に対して0.001~6重量部の金属キレート剤を存在させ、かつ重合により得られた吸水性樹脂を含むゲル状物の乾燥開始前及び/又は乾燥中に該 α 、 β -不飽和カルボン酸100重量部に対して0.001~6重量部の還元剤または酸化剤を添加することを特徴とする吸水性樹脂の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 α 、 β -不飽和カルボン酸を必須単量体とする吸水性樹脂の製造方法において、任意の製造工程において、該 α 、 β -不飽和カルボン酸100重量部に対して0.001~6重量部の金属キレート剤を存在させ、かつ重合により得られた吸水性樹脂を含むゲル状物の乾燥開始前及び／又は乾燥中に該 α 、 β -不飽和カルボン酸100重量部に対して0.001~6重量部の還元剤または酸化剤を添加することを特徴とする吸水性樹脂の製造方法。

【請求項2】 還元剤が、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、亜二チオン酸塩またはピロ亜硫酸塩である請求項1記載の吸水性樹脂の製造方法。

【請求項3】 酸化剤が、過酸化水素である請求項1記載の吸水性樹脂の製造方法。

【請求項4】 金属キレート剤が、ジエチレントリアミン5酢酸、トリエチレンテトラミン6酢酸、trans-1,2-ジアミノシクロヘキサン4酢酸、エチレンジアミン4酢酸、トリポリリン酸およびそれらの塩からなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項1~3いずれか記載の吸水性樹脂の製造方法。

【請求項5】 請求項1~4いずれか記載の製造方法により得られる、50℃、90%相対湿度下で20日間放置した後の黄色度が12以下である吸水性樹脂。

【請求項6】 請求項1~4いずれか記載の製造方法により得られた吸水性樹脂と、親水性繊維とを含有してなる吸収体。

【請求項7】 液体透過性シートと液体不透過性シートとの間に、請求項6記載の吸収体が保持されてなる吸収性物品。

【請求項8】 α 、 β -不飽和カルボン酸を必須単量体とする吸水性樹脂の、任意の製造工程において、該 α 、 β -不飽和カルボン酸100重量部に対して0.001~6重量部の金属キレート剤を存在させ、かつ重合により得られた吸水性樹脂を含むゲル状物の乾燥開始前及び／又は乾燥中に該 α 、 β -不飽和カルボン酸100重量部に対して0.001~6重量部の還元剤または酸化剤を添加して吸水性樹脂を製造する、吸水性樹脂の着色防止方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、吸水性樹脂の製造方法に関する。さらに詳しくは、紙おむつ、生理用ナプキン等の衛生材料の吸収性物品として好適に使用しうる、製造直後においても着色がなく、かつ耐着色性に優れた吸水性樹脂の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 吸水性樹脂は、水系の液体、例えば、人尿、血液、汗等の体液等を速やかに、かつ大量に吸収し、荷重下においても、一旦吸収した液体は放出しない

という特徴を活かして、紙おむつ、生理用ナプキン等の衛生材料の吸収性物品に広く使用されている。

【0003】 従来の吸水性樹脂は、製造方法によっては製造直後においても黄色に着色していたり、あるいは製造直後は白色であっても、放置中に熱や湿度等の外的要因によって黄色や茶色等に着色しやすいといった問題がある。上記紙おむつ等の衛生材料の分野においては、吸収性物品中の吸水性樹脂が着色している場合、吸収性物品としての商品価値は著しく低下する。そのため、夏場の倉庫内のような高温高湿下の厳しい環境下で、吸水性樹脂または吸収性物品が長期間保存されても、吸水性樹脂が着色しないことが求められている。

【0004】 着色防止効果を有する吸水性樹脂としては、例えば、高吸水性ポリマーに有機リン酸化合物またはその塩を添加した高吸水性ポリマー組成物（特開平5-86251号公報）、酸性水膨潤性架橋重合体と塩基性水膨潤性架橋重合体と、着色防止剤および／または酸化防止剤および／またはホウ素化合物とを含んでなる吸水剤組成物（特開2000-230129号公報）、吸水性樹脂と有機カルボン酸類および／またはその塩からなる吸水剤組成物（特開2000-327926号公報）等が知られている。しかしながら、上記組成物は、高温高湿下で長期間保存した場合、十分満足できる着色防止効果を発揮できるものではない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、製造直後においても着色がなく、かつ、室温さらには高温高湿下で長期間保存した場合でも、着色が抑制された吸水性樹脂の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、

〔1〕 α 、 β -不飽和カルボン酸を必須単量体とする吸水性樹脂の製造方法において、任意の製造工程において、該 α 、 β -不飽和カルボン酸100重量部に対して0.001~6重量部の金属キレート剤を存在させ、かつ重合により得られた吸水性樹脂を含むゲル状物の乾燥開始前及び／又は乾燥中に該 α 、 β -不飽和カルボン酸100重量部に対して0.001~6重量部の還元剤または酸化剤を添加することを特徴とする吸水性樹脂の製造方法、〔2〕前記〔1〕記載の製造方法により得られる、50℃、90%相対湿度下で20日間放置した後の黄色度が12以下である吸水性樹脂、〔3〕前記〔1〕記載の製造方法により得られた吸水性樹脂と、親水性繊維とを含有してなる吸収体、〔4〕液体透過性シートと液体不透過性シートとの間に、前記〔3〕記載の吸収体が保持されてなる吸収性物品、ならびに〔5〕 α 、 β -不飽和カルボン酸を必須単量体とする吸水性樹脂の、任意の製造工程において、該 α 、 β -不飽和カルボン酸100重量部に対して0.001~6重量部の金属キレート剤を存在させ、かつ重合により得られた吸水性樹脂を

10

20

30

40

50

含むゲル状物の乾燥開始前及び／又は乾燥中に該 α 、 β -不飽和カルボン酸100重量部に対して0.001~6重量部の還元剤または酸化剤を添加して吸水性樹脂を製造する、吸水性樹脂の着色防止方法、に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の吸水性樹脂を製造する方法においては、任意の製造工程において、 α 、 β -不飽和カルボン酸100重量部に対して0.001~6重量部の金属キレート剤を存在させ、かつ重合により得られた吸水性樹脂を含むゲル状物の乾燥開始前及び／又は乾燥中に α 、 β -不飽和カルボン酸100重量部に対して0.001~6重量部の還元剤または酸化剤を添加することにより、製造直後においても着色がほとんどなく、かつ、室温さらには高温高湿下で長期間保存した場合でも着色が抑制された吸水性樹脂を得ることができる点に特徴を有する。

【0008】吸水性樹脂の重合方法としては、特に限定されず、代表的な製造方法である逆相懸濁重合法、水溶液重合法等が用いられる。上記の重合方法で得られた吸水性樹脂を乾燥し、水分および有機溶剤を除去することで、吸水性樹脂を製造することができる。

【0009】吸水性樹脂を製造する任意の工程において、金属キレート剤を存在させる方法としては、前記金属キレート剤を、(イ)重合前の α 、 β -不飽和カルボン酸からなる単量体水溶液に添加する方法、(ロ)重合後の含水ゲル状物に添加する方法、(ハ)乾燥中の吸水性樹脂に添加する方法、(ニ)乾燥後の吸水性樹脂に粉体混合する方法、(ホ)有機溶媒中に分散した吸水性樹脂に添加して、加熱・脱溶媒する方法等が挙げられる。

【0010】金属キレート剤を添加する形態は、特に限定されないが、金属キレート剤を吸水性樹脂に均一に分散させるためには、液状又は粉体の金属キレート剤を水等の親水性溶媒に溶解した溶液を添加する形態、あるいは微粉末状の金属キレート剤を粉末状態で添加する形態が好ましい。なお、微粉末状の金属キレート剤の粒子径は特に限定されないが、粗粒子部分が少ない方が十分な着色防止効果が得られる観点から、全体の80重量%以上の粒子が100 μ m以下の粒子径であることが好ましい。

【0011】本発明で用いられる金属キレート剤としては、ピロリン酸、トリポリリン酸等のリン酸系金属キレート剤およびその塩；クエン酸、酒石酸、フタル酸等のカルボン酸系金属キレート剤およびその塩；イミノ2酢酸、ヒドロキシエチルイミノ2酢酸、ニトリロ3酢酸、ニトリロ3プロピオン酸、エチレンジアミン4酢酸、ジエチレントリアミン5酢酸、トリエチレントトラミン6酢酸、trans-1,2-ジアミノシクロヘキサン4酢酸、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)グリシン、ジアミノプロパノール4酢酸、エチレンジアミン2プロピオン酸、ヒドロキシエチレンジアミン3酢酸、グ

リコールエーテルジアミン4酢酸、ジアミノプロパン4酢酸、N,N'-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N,N'-2酢酸、1,6-ヘキサメチレンジアミン-N,N,N',N'-4酢酸等のアミノカルボン酸系金属キレート剤およびその塩等が挙げられる。これらの中でも、着色防止効果の観点から、リン酸系金属キレート剤およびアミノカルボン酸系金属キレート剤およびそれらの塩が好適に用いられ、とりわけ、ジエチレントリアミン5酢酸、トリエチレントトラミン6酢酸、trans-1,2-ジアミノシクロヘキサン4酢酸、エチレンジアミン4酢酸、トリポリリン酸およびそれらの塩がより好適に用いられる。

【0012】前記金属キレート剤の使用量は、 α 、 β -不飽和カルボン酸100重量部に対して0.001~6重量部であり、0.005~3重量部が好ましく、0.01~2重量部がより好ましい。金属キレート剤の使用量が0.001重量部以上の場合、十分な着色防止効果を得ることができる。また、金属キレート剤の使用量が6重量部以下の場合、使用量に見合う効果が得られ、経済的である。

【0013】還元剤または酸化剤の添加方法としては、製造工程上の操作が簡便であるという観点から、重合により得られた吸水性樹脂を含むゲル状物の乾燥開始前及び／又は乾燥中に添加する方法が好ましい。

【0014】前記還元剤または酸化剤を添加する形態は、特に限定されないが、還元剤または酸化剤を吸水性樹脂に対して均一に分散させるためには、液状又は粉体の還元剤または酸化剤を水等の親水性溶媒に溶解した溶液を添加する形態、あるいは微粉末状の還元剤または酸化剤を粉末状態で添加する形態が好ましい。

【0015】また、金属キレート剤と、還元剤または酸化剤の添加順序は、特に限定されず、どちらを先に添加しても良いし、同時に添加しても良いが、還元剤または酸化剤を添加した後に金属キレート剤を添加する方法が、着色防止効果の面からより好ましい。

【0016】本発明で用いられる還元剤としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸カルシウム、亜硫酸亜鉛、亜硫酸アンモニウム等の亜硫酸塩；亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム、亜硫酸水素カルシウム、亜硫酸水素アンモニウム等の亜硫酸水素塩；ピロ亜硫酸ナトリウム、ピロ亜硫酸カリウム、ピロ亜硫酸アンモニウム等のピロ亜硫酸塩；亜二チオン酸ナトリウム、亜二チオン酸カリウム、亜二チオン酸アンモニウム、亜二チオン酸カルシウム、亜二チオン酸亜鉛等の亜二チオン酸塩；三チオン酸カリウム、三チオン酸ナトリウム等の三チオン酸塩；四チオン酸カリウム、四チオン酸ナトリウム等の四チオン酸塩；チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム、チオ硫酸アンモニウム等のチオ硫酸塩；亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸カルシウム、亜硝酸亜鉛等の亜硝酸塩等が挙げられる。中で

も、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、ピロ亜硫酸塩、亜二チオン酸塩が好ましく、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、ピロ亜硫酸カリウム、亜二チオン酸ナトリウムがより好ましく用いられる。

【0017】本発明で用いられる酸化剤としては、亜塩素酸ナトリウム等の亜塩素酸塩；次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウム、次亜塩素酸カルシウム等の次亜塩素酸塩；過酸化水素、過酸化ナトリウム、過酸化カリウム、過マンガン酸カリウム、ペルオキソホウ酸ナトリウム、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化

化物等が挙げられる。中でも、過酸化水素が好ましく用いられる。

【0018】前記還元剤または酸化剤の使用量は、 α 、 β -不飽和カルボン酸100重量部に対して0.001~6重量部であり、0.005~3重量部が好ましく、0.01~2重量部がより好ましい。製造直後においても着色がほとんどない吸水性樹脂が得られる観点から、還元剤または酸化剤の使用量は0.001重量部以上である。また、使用量に見合う効果が得られ、経済的である観点から、還元剤または酸化剤の使用量は6重量部以下である。

【0019】本発明の製造方法においては、添加する還元剤または酸化剤と金属キレート剤の組合せは、特に限定されないが、製造直後においても着色がほとんどなく、かつ、室温さらには高温高湿下で長期間保存した場合でも着色が抑制された吸水性樹脂が得られる観点から、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、ピロ亜硫酸塩、亜二チオン酸塩または過酸化水素と、リン酸系金属キレート剤および/またはアミノカルボン酸系金属キレート剤との組合せが好ましい。なかでも、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、ピロ亜硫酸カリウム、亜二チオン酸ナトリウムまたは過酸化水素と、ジエチレントリアミン5酢酸、トリエチレントトラミン6酢酸、trans-1,2-ジアミノシクロヘキサン4酢酸、エチレンジアミン4酢酸、トリポリリン酸およびそれらの塩からなる群より選ばれた少なくとも1種との組合せがより好ましく、亜硫酸ナトリウムまたは亜硫酸水素ナトリウムと、ジエチレントリアミン5酢酸、トリエチレントトラミン6酢酸、trans-1,2-ジアミノシクロヘキサン4酢酸およびそれらの塩からなる群より選ばれた少なくとも1種との組合せがさらに好ましい。

【0020】従って、本発明により、 α 、 β -不飽和カルボン酸を必須単量体とする吸水性樹脂の、任意の製造工程において、該 α 、 β -不飽和カルボン酸100重量部に対して0.001~6重量部の金属キレート剤を存在させ、かつ重合により得られた吸水性樹脂を含むゲル状物の乾燥開始前及び/又は乾燥中に該 α 、 β -不飽和カルボン酸100重量部に対して0.001~6重量部の還元剤または酸化剤を添加して吸水性樹脂を製造する、吸水性樹脂の着色防止方法が提供される。

【0021】金属キレート剤を添加しないで、還元剤または酸化剤を添加する製造方法により得られた吸水性樹脂の場合、製造直後の黄色度は、還元剤または酸化剤を添加しない場合よりも低いが、室温さらには高温高湿下における黄色度は、還元剤または酸化剤を添加しない場合と同様に経時的に上昇する。一方、還元剤または酸化剤と金属キレート剤とを添加する本発明の製造方法により得られた吸水性樹脂は、製造直後の黄色度が非常に低くなり、さらに経時的な黄色度上昇も著しく抑えられる。

【0022】本発明で製造される α 、 β -不飽和カルボン酸を必須単量体とする吸水性樹脂としては、アクリル酸塩重合体の架橋物、でんぶん-アクリル酸塩グラフト共重合体の加水分解生成物の架橋物、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体の架橋物、無水マレイン酸グラフトポリビニルアルコール架橋物、架橋イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物等を挙げることができる。中でも、大量の水を吸収することができ、多少の荷重をかけても吸収した水を分子内に保持することのできるアクリル酸塩重合体の架橋物が好ましい。

【0023】 α 、 β -不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。 α 、 β -不飽和カルボン酸は、アルカリ金属等により部分的に中和されていてよく、中でもアクリル酸、メタクリル酸およびこれらのナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩が好ましく用いられる。

【0024】前記 α 、 β -不飽和カルボン酸は、必要により他の単量体を共重合させてもよい。他の単量体としては、例えば、(メタ)アクリルアミド〔「(メタ)アクリ」とは「アクリ」および「メタクリ」を意味する。以下同じ〕、N-置換(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等のノニオン性親水性基含有単量体；N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等の含アミノ基不飽和単量体；ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸およびそれらの塩等のスルホン酸系単量体等を挙げることができる。

【0025】以下に逆相懸濁重合法による吸水性樹脂の重合方法について例示する。

【0026】逆相懸濁重合法では、界面活性剤および高

分子保護コロイドのうち、少なくとも一方の存在下で、有機溶媒中に単量体水溶液を分散させた状態で、例えば、重合開始剤を用いることにより、重合が行われる。

【0027】前記単量体水溶液における単量体の濃度は、25重量%～飽和濃度であることが好ましい。また、前記単量体水溶液は、重合反応において、一括して添加してもよく、分割して添加してもよい。

【0028】前記有機溶媒としては、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、リグロイン等の脂肪族炭化水素溶媒；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒等を挙げることができる。中でも、*n*-ヘプタン、シクロヘキサンが好ましく用いられる。

【0029】有機溶媒の使用量は、重合熱を除去し、重合温度を制御しやすい観点から、単量体の合計量100重量部に対して50～600重量部が好ましく、100～550重量部がより好ましい。

【0030】前記界面活性剤としては、ソルビタン脂肪酸エステル、モノ脂肪酸グリセリンエステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ラウリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、(トリ)イソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンヘキシルデシルエーテル等の非イオン界面活性剤が挙げられる。

【0031】前記高分子保護コロイドとしては、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、酸化ポリエチレン、無水マレイン化ポリエチレン、無水マレイン化ポリブタジエン、無水マレイン化エチレンプロピレンジエンターポリマー等が挙げられる。

【0032】これら非イオン界面活性剤および高分子保護コロイドは、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0033】前記非イオン界面活性剤および/または高分子保護コロイドは、アニオン界面活性剤と併用することもできる。アニオン界面活性剤としては、脂肪酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルメチルタウリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸塩等が挙げられる。

【0034】界面活性剤および/または高分子保護コロイドの使用量は、単量体水溶液の分散が十分となり、使用量に見合う効果が得られ、経済的である観点から、単量体の合計量100重量部に対して0.1～5重量部が好ましく、0.2～3重量部がより好ましい。

【0035】前記吸水性樹脂は、架橋剤を用いない自己架橋型の反応でも合成できるが、2個以上の重合性不飽和基や2個以上の反応性基を有する内部架橋剤を用いて、架橋させてもよい。内部架橋剤としては、N, N'

ーメチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アリルエーテル、トリアリルアミン等の1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物；(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル；エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン等のハロゲン化エポキシ化合物等が挙げられる。これらの1種または2種以上を、重合系中での反応性および水溶性を考慮した上で用いることができるが、1分子中にグリシジル基を2個以上有する化合物を内部架橋剤として用いることが好ましい。

【0036】内部架橋剤の使用量は、得られる吸水性樹脂が適度な架橋により水溶性の性質が抑制され、十分な吸水性を示す観点から、上記単量体の合計量100重量部に対して、0.001～3重量部が好ましく、0.003～1重量部がより好ましく、0.005～0.5重量部がさらに好ましい。

【0037】重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-2-プロピル-2-プロピル)、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)2塩酸塩、2-シアノ-2-プロピルアゾホルムアミド、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸)等のラジカル重合開始剤を挙げることができる。このようなラジカル重合開始剤は、亜硫酸塩等と併用して、レドックス系重合開始剤として用いてもよい。

【0038】重合開始剤の使用量は、重合反応の時間を短縮し、急激な重合反応を防ぎ重合反応の制御を容易にする観点から、上記単量体の合計量100モルに対して、0.005～1モルであることが望ましい。

【0039】前記界面活性剤および/または高分子保護コロイドを有機溶媒に溶解し、前記単量体水溶液と重合開始剤等を添加し、攪拌下、加熱して、油中水系において、逆相懸濁重合を行う。前記重合反応の反応温度は、使用する重合開始剤および単量体の種類、あるいは単量体水溶液の濃度によって異なるが、重合が迅速に進行し、重合時間が短くなり、経済的に好ましく、重合熱を除去することが簡単で、円滑に反応を行う観点から、20～110℃が好ましく、40～80℃が更に好ましい。反応時間は、通常、0.5～4時間である。

【0040】得られた吸水性樹脂においては、カルボキシル基と反応性を有する官能基を2個以上含有する架橋剤を作用させ、表面架橋してもよい。表面架橋剤として

は、吸水性樹脂中のカルボキシル基と反応しうるものが用いられる。例えば、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)グリセロールポリグリシジルエーテル、グリシドール等のエポキシ化合物；エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、 α -メチルエピクロロヒドリン等のハロゲン化エポキシ化合物；(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、(ポリ)グリセリン、ジオール類、ペンタンジオール類、ヘキサジオール類、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の多価アルコール化合物等が挙げられる。中でも、エポキシ化合物がより好ましく用いられる。これら表面架橋剤は、単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0041】表面架橋剤の使用量は、吸水性樹脂の吸水時のゲル強度および吸水量を十分保つ観点から、上記単量体の合計量100重量部に対して、0.01~5重量部が好ましく、0.02~4重量部がより好ましく、0.03~3重量部がさらに好ましい。

【0042】前記表面架橋剤の添加方法は、特に限定されるものではなく、例えば、有機溶媒中に分散した吸水性樹脂に添加する方法；吸水性樹脂を撈拌しつつ、スプレー等により噴霧する方法等を挙げることができる。表面架橋剤の添加時期は、重合後の含水ゲル状物の段階、乾燥中の含水粒子の段階、乾燥後の段階等を挙げることができる。中でも、重合後の含水ゲル状物の段階で有機溶媒中に分散した吸水性樹脂に添加する方法、乾燥中の含水粒子の段階でスプレー等により噴霧する方法が好ましい。

【0043】表面架橋剤の添加形態は、特に限定されないが、表面架橋剤を吸水性樹脂に対して均一に添加するためには、表面架橋剤を水等の親水性溶媒に溶解して添加することが好ましい。

【0044】上記の重合方法で得られた吸水性樹脂を乾燥し、水分および有機溶剤を除去することで、吸水性樹脂を製造することができる。得られた吸水性樹脂は、必要に応じて、ふるい等で分級してもよい。

【0045】得られた吸水性樹脂は、それを吸収体および吸収性物品として使用する場合、吸水性樹脂を50℃、90%相対湿度下で、20日間放置した後の黄色度が、12以下が好ましく、10以下がより好ましい。さらには、50℃、90%相対湿度下で、吸水性樹脂を20日間放置した後得られた吸水性樹脂の黄色度と、放置前の吸水性樹脂の黄色度との間の黄色度の差が、2以下が好ましく、1以下がより好ましい。なお、本発明における黄色度とは、後述する測定方法で測定した値をいう。

【0046】本発明においては、前記製造方法により得られた吸水性樹脂を用いて、吸収体および吸収性物品とすることができる。吸収体は吸水性樹脂と、親水性繊維

とを含有してなるものである。使用される親水性繊維としては、セルロース繊維、人工セルロース繊維等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではなく、親水性繊維は合成繊維を含有していてもよい。吸水性樹脂と親水性繊維の割合は、特に限定されない。また、吸収体の構成としては、例えば吸水性樹脂と親水性繊維を均一にブレンドしたミキシング構造、層状の親水性繊維の間に吸水性樹脂を挟み込んだサンドイッチ構造等が挙げられるが、特に限定されない。

10 【0047】上記吸収体を、例えば液体透過性シートと、液体不透過性シートとの間に保持することにより吸収性物品とすることができる。液体透過性シートとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステルからなる多孔質シートあるいは不織布等が挙げられ、液体不透過性シートとしてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニルからなる合成樹脂フィルム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0048】本発明の吸水性樹脂を用いる吸収性物品としては、例えば、紙オムツ、生理用ナプキン、失禁パッド等の衛生材料、ペット用の尿吸収材料等が好ましいが、特に限定されるものではない。その他にも、例えば、パッキング材等の土木建築用資材、ドリップ吸収剤、保冷剤等の食品鮮度保持用材料、土壌用保水材等の農園芸用物品等にも用いることが可能である。

【0049】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明を詳細に説明するが、本発明は、これら実施例のみに限定されるものではない。

【0050】実施例1

30 攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計および窒素ガス導入管を備えた1000ml容の五つ口円筒型丸底フラスコにn-ヘプタンを500ml加えた。これにHLBが3.0のショ糖脂肪酸エステル(界面活性剤：三菱化学株式会社製S-370)を0.92g添加して分散させ、昇温して界面活性剤を溶解後、55℃まで冷却した。

【0051】上記とは別に、500ml容の三角フラスコに、80重量%アクリル酸水溶液92gを加えた。これに、外部から冷却しつつ、30重量%水酸化ナトリウム水溶液102.2gを滴下して、アクリル酸の75モル%を中和し、アクリル酸の部分中和物を調製した。さらに、水50.2gと、重合開始剤の過硫酸カリウム0.11gと、架橋剤のエチレングリコールジグリシジルエーテル9.2mgを添加し、1段目重合用の単量体水溶液を調製した。

40 【0052】この1段目重合用の単量体水溶液を、上記の五つ口円筒型丸底フラスコに、攪拌下で全量加えて分散させ、系内を窒素で十分に置換した後に昇温し、浴温を70℃に保持して、重合反応を1時間行った後、重合スラリー液を室温まで冷却した。

【0053】さらに別の500ml容の三角フラスコに、80重量%アクリル酸水溶液119.1gを加え、冷却しつつ30重量%水酸化ナトリウム水溶液132.2gを滴下して、アクリル酸の75モル%を中和し、さらに水27.4g、過硫酸カリウム0.14g、エチレングリコールジグリシジルエーテル35.7mgを添加し、2段目重合用の単量体水溶液を調製し、氷水浴内で冷却した。

【0054】この2段目重合用の単量体水溶液を、上記重合スラリー液に全量添加後、再び系内を窒素で十分に置換した後に昇温し、浴温を70℃に保持して、2段目の重合反応を2時間行った。重合終了後、n-ヘプタンに分散した含水ゲル状物に、3重量%亜硫酸ナトリウム水溶液3.52gを添加して、30分間攪拌した後、40重量%ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム水溶液5.28gを攪拌下で添加した。その後、含水ゲル状物から、共沸脱水により水分を系外に除去した。得られたゲル状物に2重量%エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液8.44gを添加し、さらに水分およびn-ヘプタンを蒸留により除去して乾燥し、吸水性樹脂215.5gを得た。

【0055】実施例2

実施例1において、40重量%ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム水溶液の量を0.528gとした以外は、実施例1と同様の操作を行い、吸水性樹脂213.1gを得た。

【0056】実施例3

実施例1において、40重量%ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム水溶液の量を0.264gとした以外は、実施例1と同様の操作を行い、吸水性樹脂212.9gを得た。

【0057】実施例4

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計および窒素ガス導入管を備えた1000ml容の五つ口円筒型丸底フラスコにn-ヘプタンを500ml加えた。これにHLBが5.0のペンタステアリン酸デカグリセリン（界面活性剤：太陽化学株式会社製 サンソフトQ-185S）を1.38g添加して分散させ、昇温して界面活性剤を溶解後、55℃まで冷却した。

【0058】上記とは別に、500ml容の三角フラスコに、80重量%アクリル酸水溶液92gを加えた。これに、外部から冷却しつつ、30重量%水酸化ナトリウム水溶液102.2gを滴下して、アクリル酸の75モル%を中和し、アクリル酸の部分中和物を調製した。さらに、水50.2gと、重合開始剤の過硫酸カリウム0.11gと、架橋剤のエチレングリコールジグリシジルエーテル18.4mgを添加し、重合用の単量体水溶液を調製した。

【0059】この重合用の単量体水溶液を、上記の五つ口円筒型丸底フラスコに、攪拌下で全量加えて分散さ

せ、系内を窒素で十分に置換した後に昇温し、浴温を70℃に保持して、重合反応を1時間行った。重合終了後、3重量%亜硫酸水素ナトリウム水溶液3.07gを添加して、30分間攪拌した後、n-ヘプタンに分散した含水ゲル状物に、14重量%trans-1,2-ジアミノシクロヘキサン4酢酸4ナトリウム水溶液0.66gを攪拌下で添加した。その後、含水ゲル状物から、共沸脱水により水分を系外に除去した。得られたゲル状物に2重量%エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液4.14gを添加し、さらに水分およびn-ヘプタンを蒸留により除去して乾燥し、吸水性樹脂92.3gを得た。

【0060】実施例5

実施例4において、3重量%亜硫酸水素ナトリウム水溶液3.07gを3重量%亜二チオン酸ナトリウム水溶液1.53gに、14重量%trans-1,2-ジアミノシクロヘキサン4酢酸4ナトリウム水溶液0.66gを38重量%エチレンジアミン4酢酸4ナトリウム水溶液0.24gとした以外は、実施例4と同様の操作を行い、吸水性樹脂92.1gを得た。

【0061】実施例6

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計および窒素ガス導入管を備えた1000ml容の五つ口円筒型丸底フラスコにn-ヘプタンを500ml加えた。これにHLBが3.0のショ糖脂肪酸エステル（界面活性剤：三菱化学株式会社製S-370）を0.92g添加して分散させ、昇温して界面活性剤を溶解後、55℃まで冷却した。

【0062】上記とは別に、500ml容の三角フラスコに、80重量%アクリル酸水溶液92gを加えた。これに、外部から冷却しつつ、30重量%水酸化ナトリウム水溶液102.2gを滴下して、アクリル酸の75モル%を中和し、アクリル酸の部分中和物を調製した。さらに、水50.2gと、重合開始剤の過硫酸カリウム0.11gと、架橋剤のエチレングリコールジグリシジルエーテル9.2mgを添加し、重合用の単量体水溶液を調製した。

【0063】この重合用の単量体水溶液を、上記の五つ口円筒型丸底フラスコに、攪拌下で全量加えて分散させ、系内を窒素で十分に置換した後に昇温し、浴温を70℃に保持して、重合反応を1時間行った。重合終了後、含水ゲル状物から、共沸脱水により水分を系外に除去した。得られたゲル状物に、3重量%ピロ亜硫酸カリウム水溶液3.07gと2重量%エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液4.14gを添加し、再び水分をn-ヘプタンとともに蒸留により除去し、乾燥した後、粉体のトリエチレントトラミン6酢酸（粒子全体の87重量%が100μm以下）0.46gを攪拌下で添加した。さらに乾燥し、吸水性樹脂93.5gを得た。

【0064】実施例7

実施例6において、3重量%ピロ亜硫酸カリウム水溶液3.07gを3重量%亜硫酸ナトリウム水溶液1.53gとし、トリエチレンテトラミン6酢酸を添加しない以外は、実施例6と同様の操作を行い、吸水性樹脂92.2gを得た。ポリエチレン袋内に上記吸水性樹脂全量と粉体のジエチレントリアミン5酢酸2ナトリウム（粒子全体の85重量%の粒子径が $100\mu\text{m}$ 以下）0.92gを添加して十分に混合し、吸水性樹脂93.1gを得た。

【0065】実施例8

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計および窒素ガス導入管を備えた1000ml容の五つ口円筒型丸底フラスコにn-ヘプタンを500ml加えた。これにHLBが4.7のソルビタンモノステアレート（界面活性剤：日本油脂株式会社製 ノニオンSP-60R）を0.92g添加して分散させ、昇温して界面活性剤を溶解後、50℃まで冷却した。

【0066】上記とは別に、500ml容の三角フラスコに、80重量%アクリル酸水溶液92gを加えた。これに、外部から冷却しつつ、30重量%水酸化ナトリウム水溶液102.2gを滴下して、アクリル酸の75モル%を中和し、アクリル酸の部分中和物を調製した。さらに、水20.8gと、重合開始剤の過硫酸カリウム0.11gと、架橋剤のN,N'-メチレンビスアクリルアミド23.0mgを添加した。これに、トリポリリン酸ナトリウム0.092gを添加し、重合用の単量体水溶液を調製した。

【0067】この重合用の単量体水溶液を、上記の五つ口円筒型丸底フラスコに、攪拌下で全量加えて分散させ、系内を窒素で十分に置換した後に昇温し、浴温を70℃に保持して、重合反応を2時間行った。重合終了後に、3重量%過酸化水素水溶液0.153gを添加し、30分攪拌した後、含水ゲル状物から、共沸脱水により水分を系外に除去した。得られたゲル状物に2重量%エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液4.60gを添加し、さらに水分およびn-ヘプタンを蒸留により除去して乾燥し、吸水性樹脂94.2gを得た。

【0068】比較例1

実施例1において、亜硫酸ナトリウム水溶液とジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム水溶液を用いない以外は、実施例1と同様の操作を行い、吸水性樹脂214.5gを得た。

【0069】比較例2

実施例1において、ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム水溶液を用いない以外は、実施例1と同様の操作を行い、吸水性樹脂215.1gを得た。

【0070】比較例3

実施例1において、亜硫酸ナトリウム水溶液を用いない以外は、実施例1と同様の操作を行い、吸水性樹脂214.7gを得た。

【0071】比較例4

実施例6において、トリエチレンテトラミン6酢酸を用いない以外は、実施例6と同様の操作を行い、吸水性樹脂92.9gを得た。

【0072】比較例5

実施例8において、トリポリリン酸ナトリウムを用いない以外は、実施例8と同様の操作を行い、吸水性樹脂93.8gを得た。

【0073】比較例6

10 実施例8において、過酸化水素を用いない以外は、実施例8と同様の操作を行い、吸水性樹脂94.0gを得た。

【0074】上記実施例および比較例で得られた吸水性樹脂の着色試験、ならびに該吸水性樹脂を用いて作製された吸収性物品の着色試験を以下の方法により行った。

【0075】（1）吸水性樹脂の着色試験

吸水性樹脂2.0gを、内径3cm、深さ1cmのポリプロピレン製容器中に均一に入れた。この容器を、温度 $50\pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $90\pm 2\%\text{RH}$ に設定された卓上型恒温恒湿槽内に20日間放置した。放置後、恒温恒湿槽内から容器を取り出し、しばらく放置して室温まで冷却した。内径3cmのガラス製測定容器に、容器内の吸水性樹脂全量を入れ、吸水性樹脂の黄色度を、標準用白板で測色色差計の三刺激値である、X、Y、Zを補正したダブルビーム交照測光方式測色色差計Z-1001DP（日本電色工業株式会社製）で測定した。得られた吸水性樹脂のX、Y、Z（三刺激値）から、次式により黄色度を算出した。同様に、卓上型恒温恒湿槽内に20日間放置する試験前の吸水性樹脂の黄色度を求めた。なお、上記測定は3回を行い、値を平均したものをを用いた。

【0076】

黄色度 $=100(1.28X-1.06Z)/Y$

【0077】（2）吸収性物品の着色試験

吸水性樹脂5gと解砕パルプ5gをブレンドしたものを、空気抄造によって、 $20\times 12\text{cm}$ のティッシュ上に形成させ、同じ大きさのティッシュを上重ねた後、 145kPa の荷重を30秒間施して、吸収体を作製した。この吸収体を、上部から坪量 $20\text{g}/\text{m}^2$ の液体透過性のポリエチレン製エアスルー型不織布で、下部から液体不透過性のポリエチレンシートで挟みつけることで、吸収性物品を作成した。この吸収性物品を、温度 $50\pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $90\pm 2\%\text{RH}$ に設定された卓上型恒温恒湿槽内に50日間放置した。放置後、吸収性物品中の吸水性樹脂の着色を目視で観察し、下記の基準で評価した。

【0078】〔評価基準〕

A：不織布を取り除き、吸収体をほぐして見ても、内部の吸水性樹脂は着色していない。

B：不織布の上部から見たとき吸水性樹脂による着色が認められないが、不織布を取り除き、吸収体をほぐす

と、一部の吸水性樹脂に着色が認められる。

C：不織布の上部から見て、吸水性樹脂による着色が認められる。

【0079】上記実施例および比較例で使用した金属キレート剤と、酸化剤または還元剤を表1に示す。なお、

表中の添加量（重量部）は、アクリル酸100重量部に對する値である。

【0080】

【表1】

	金属キレート剤		還元剤または酸化剤	
	種 類	添加量 (重量部)	種 類	添加量 (重量部)
実施例1	エチレンジアミン5酢酸5ナトリウム	1.25	亜硫酸ナトリウム	0.0625
実施例2	エチレンジアミン5酢酸5ナトリウム	0.125	亜硫酸ナトリウム	0.0625
実施例3	エチレンジアミン5酢酸5ナトリウム	0.0625	亜硫酸ナトリウム	0.0625
実施例4	trans-1,2-ジメチルエチレンジアミン4酢酸4ナトリウム	0.125	亜硫酸水素ナトリウム	0.125
実施例5	エチレンジアミン4酢酸4ナトリウム	0.124	亜二チオ酸ナトリウム	0.0624
実施例6	トリエチレンジアミン6酢酸	0.625	ヒドロ亜硫酸ナトリウム	0.125
実施例7	エチレンジアミン5酢酸2ナトリウム	1.25	亜硫酸ナトリウム	0.0624
実施例8	トリリン酸ナトリウム	0.125	過酸化水素	0.00624
比較例1	(無添加)	—	(無添加)	—
比較例2	(無添加)	—	亜硫酸ナトリウム	0.0625
比較例3	エチレンジアミン5酢酸5ナトリウム	1.25	(無添加)	—
比較例4	(無添加)	—	ヒドロ亜硫酸ナトリウム	0.125
比較例5	(無添加)	—	過酸化水素	0.00624
比較例6	トリリン酸ナトリウム	0.125	(無添加)	—

【0081】また、上記実施例および比較例で得られた吸水性樹脂の着色試験、ならびに該吸水性樹脂を用いて作製された吸水性物品の着色試験の結果を表2に示す。

【0082】

【表2】

	着色試験結果			
	吸水性樹脂			吸収性物品
	試験前 黄色度 (YI.)	試験後 黄色度 (YI.)	黄色度の差 (YI. - YI.)	目視評価
実施例 1	6.8	7.0	0.2	A
実施例 2	7.1	7.6	0.5	A
実施例 3	7.4	8.2	0.8	A
実施例 4	7.2	7.8	0.6	A
実施例 5	7.3	8.7	1.4	A
実施例 6	6.9	7.3	0.4	A
実施例 7	7.2	8.1	0.9	A
実施例 8	7.5	9.5	2.0	A
比較例 1	10.4	21.1	10.7	C
比較例 2	7.7	24.0	16.3	C
比較例 3	9.7	13.3	3.6	B
比較例 4	6.8	25.1	18.3	C
比較例 5	7.5	26.3	18.8	C
比較例 6	10.2	17.3	7.1	C

【0083】表2の吸水性樹脂の着色試験結果から、実施例で得られた吸水性樹脂は黄色度の低いものであり、高温高湿下で保存しても黄色度の変化が少なく、着色が抑制されていることがわかる。比較例1、3および6で得られた還元剤または酸化剤を添加しない吸水性樹脂は、実施例で得られた吸水性樹脂に比べて試験前の黄色度が高い。比較例2、4および5で得られた還元剤または酸化剤を添加するが、金属キレート剤を添加しない吸水性樹脂は、製造直後は黄色度が低い、高温高湿下で保存した時黄色度の変化が大きく、着色しやすい。さらに、吸収性物品の目視による着色試験結果より、比較例

で得られた吸収性物品は、高温高湿下で保存後吸水性樹脂に着色が認められるが、実施例で得られた吸収性物品は高温高湿下で保存後吸水性樹脂に着色が認められないことがわかる。

【0084】

【発明の効果】本発明によれば、製造直後においても着色がなく、かつ、室温さらには高温高湿下で長期間保存した場合でも、着色が抑制された吸水性樹脂を製造することができる。したがって、本発明の製造方法により得られた吸水性樹脂を用いた吸収体および吸収性物品は、優れた商品価値を維持するものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

ターマコード (参考)

C 0 8 K 3/18

C 0 8 K 5/17

3/30

C 0 8 L 33/02

3/32

A 6 1 F 5/44

H

5/17

13/18

3 0 7 B

C 0 8 L 33/02

A 4 1 B 13/02

D

// A 6 1 F 5/44

(72)発明者 縄田 康博
兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精
化株式会社機能樹脂研究所内
(72)発明者 藤掛 正人
兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精
化株式会社機能樹脂研究所内

Fターム(参考) 3B029 BA17 BF03
4C003 AA24 GA02
4C098 AA09 CC02 CC37 DD02 DD10
DD13 DD17 DD23 DD25 DD26
4J002 AB041 BB181 BE021 BF021
BG011 BG041 BH021 DE017
DE037 DE197 DF036 DG036
DG046 DH028 DH058 DK007
EF038 EF118 EK047 EN108
EN118 FD036 FD037 FD038
GA00 GD03 GL00
4J011 AA05 PA29 PA36 PB24 PC03
PC08

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.